

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002532

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US  
Number: 60/545,530  
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.03.2005

PA 1264255



# THE UNITED STATES OF AMERICA

**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:**

**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE**

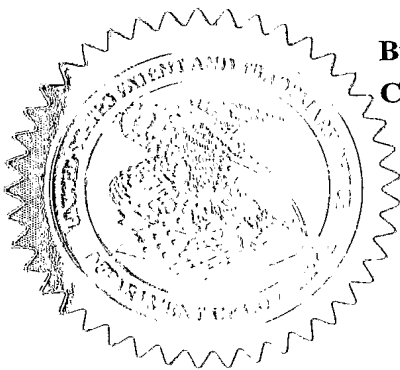
**United States Patent and Trademark Office**

**December 28, 2004**


**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM  
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK  
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT  
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A  
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 60/545,530**

**FILING DATE: February 19, 2004**



**By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

  
**E. BORNETT**  
**Certifying Officer**



13281 U.S. PTO

## PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number 249148US90PROV

322782 U.S. PTO  
60/545530



021904

### INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
YAMANOI	Tomoaki		Oyama, Japan
MINAMI	Kazuhiko		Oyama, Japan

☐ Additional inventors are named on separately numbered sheets attached hereto.

### TITLE OF THE INVENTION (280 CHARACTERS MAX)

CLAD MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREOF AND APPARATUS FOR PRODUCING CLAD MATERIAL

### CORRESPONDENCE ADDRESS

Customer Number

22850

Phone: (703) 413-3000

Fax: (703) 413-2220

### ENCLOSED APPLICATION PARTS

☒ Specification Number of Pages: 22

☐ CD(s), Number

☒ Drawing(s) Number of Sheets: 2

☒ Other (specify):

White Advance Serial Number Card  
Application Data Sheet

### METHOD OF PAYMENT

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.

☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional Filing Fees

☐ Credit card payment form is attached to cover the Provisional Filing Fees in the amount of \_\_\_\_\_

☐ The Director is hereby authorized to charge filing fees and credit any overpayment to Deposit Account Number 15-0030

PROVISIONAL \$160.00  
FILING FEE  
AMOUNT

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,

2/19, '04  
DATE

Masayasu Mori

Registration Number: 47,301

H:\24PROV\249148\PROV\_CVR.DOC

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

## APPLICATION DATA SHEET

### APPLICATION INFORMATION

Application Type::	PROVISIONAL
Subject Matter::	UTILITY
CD-ROM or CD-R?::	NONE
Title::	CLAD MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREOF AND APPARATUS FOR PRODUCING CLAD MATERIAL
Attorney Docket Number::	249148US90PROV
Total Drawing Sheets::	2

### INVENTOR INFORMATION

Applicant Authority Type::	INVENTOR
Primary Citizenship Country::	JAPAN
Status::	FULL CAPACITY
Given Name::	Tomoaki
Family Name::	YAMANÒI
City of Residence::	Oyama
Country of Residence::	JAPAN
Street of Mailing Address::	c/o SHOWA DENKO K.K. 13-9, Shiba Daimon 1-chome
City of Mailing Address::	Minato-ku
State or Province of Mailing Address::	Tokyo
Country of Mailing Address::	JAPAN
Postal or Zip Code of Mailing Address::	105-8518

Applicant Authority Type::	INVENTOR
Primary Citizenship Country::	JAPAN
Status::	FULL CAPACITY
Given Name::	Kazuhiko
Family Name::	MINAMI
City of Residence::	Oyama
Country of Residence::	JAPAN
Street of Mailing Address::	c/o SHOWA DENKO K.K. 13-9, Shiba Daimon 1-chome
City of Mailing Address::	Minato-ku
State or Province of Mailing Address::	Tokyo
Country of Mailing Address::	JAPAN
Postal or Zip Code of Mailing Address::	105-8518

### CORRESPONDENCE INFORMATION

Correspondence Customer Number:: 22850

#### REPRESENTATIVE INFORMATION

Representative Customer Number:: 22850

#### ASSIGNMENT INFORMATION

Assignee Name:: SHOWA DENKO K.K.  
Street of Mailing Address:: 13-9, Shiba Daimon 1-chome  
City of Mailing Address:: Minato-ku  
State or Province of Mailing Address:: Tokyo  
Country of Mailing Address:: JAPAN  
Postal or Zip Code of Mailing Address:: 105-8518

## 【書類名】明細書

【発明の名称】クラッド材およびその製造方法、ならびにクラッド材の製造装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、芯材の両面に、例えばろう付性や耐腐食性を付与するための皮材が積層されたクラッド材の製造方法、特に高温軟化特性に優れたクラッド材およびその製造方法、ならびにクラッド材の製造装置に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、熱交換器の小型軽量化・高性能化に伴い、用いられる材料の薄肉・高強度化が求められている。また、環境負荷の低減の目的で、代替フロンの要求が高まり、 $\text{CO}_2$ を冷媒とした熱交換器の要求が高まっている。これらに該当する熱交換器としては、ラジエータ、ヒータコアに代表される、水を冷媒の主成分としたもの、コンデンサ、エバポレータに代表とされる、フロン系ガスを冷媒としたもの、ガスクーラ(エバポレータ)に代表される $\text{CO}_2$ を冷媒としたものが挙げられる。

## 【0003】

これらの熱交換器として用いられる部材として、ろう付け機能と防食機能を表面に付与し、かつろう付け後も十分な強度を有するアルミニウム合金皮材とアルミニウム合金芯材からなるクラッド材が用いられている。これらのクラッド材の作製方法としては、あらかじめ鋳塊を熱間圧延し、10～100 mmの厚さとした皮材と、鋳塊表面をあらかじめ面削し250 mm～400 mmとした芯材とを重ね合わせ、仮止めしたものを熱間圧延、冷間圧延、必要に応じて中間焼鈍を施す方法が一般に採用されている。

## 【0004】

前記アルミニウム合金芯材の材料としては、所定の熱処理条件や圧延条件によって製造することにより高温強度、高温軟化特性を向上させたAl-Mn系合金板がある。しかしながら、これらのAl-Mn系合金板は、単体としての特性に優れるものの、ろう付け性や防食機能等を同時に付与することができない(特許文献1, 2参照)。

## 【0005】

また、クラッド材の作製方法についても、上述した熱間圧延による方法に代えて、芯材

の連続鋳造を利用した方法が種々提案されている（特許文献 3～5 参照）。

【0006】

特許文献 3 においては、鋳造圧延装置の出口側近傍位置に圧着ロールを配設し、鋳造圧延装置から送り出されてくる芯材に皮材を圧着し、あるいはさらに圧延することにより、連続的にクラッド材を製造する方法が記載されている。特許文献 4 の図 11 e、11 f においても、鋳造圧延装置の冷却ロールの出側に圧着ロールを配設し、芯材の鋳造と皮材のクラッドとを連続して行う方法が記載されている。

【0007】

一方、特許文献 4 の図 11 a、11 b、11 c においては、鋳造圧延装置の冷却ロールにおいて溶湯の入側で皮材を供給し、芯材の鋳造と皮材の圧着とを同時に行うクラッド材の製造方法が記載されている。特許文献 5 においても、皮材幅より芯材幅が広く、皮材お厚さ分が芯材に埋め込まれたクラッド材の製造に際し、芯材を鋳造する冷却ロールの入側に皮材を供給する方法が記載されている。

【特許文献 1】 特開 2000-104149 号公報

【特許文献 2】 特開 2002-241910 号公報

【特許文献 3】 特開平 11-226699 号公報

【特許文献 4】 特表平 8-509265 号公報

【特許文献 5】 特開 2002-248599 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上述したクラッド材の製造方法においては次のような問題点があった。

【0009】

即ち、芯材の鋳造後に皮材の圧着を行う方法では、鋳造圧延装置と圧着ロールとを配設する必要上装置構成が複雑であり、生産速度が芯材の連続鋳造の速度に律速されるという問題があった。また、連続鋳造圧延時に表面に形成される酸化物を含む偏析層による皮材の密着性の低下、界面での腐食特性の劣化が抑えられないという問題点もある。

【0010】

一方、芯材の鋳造と皮材の圧着とを同時に行う方法では、冷却ロールへの入側において

皮材が熔融金属（芯材）と接触する位置が不安定になるために皮材が一部熔融したり、場合によって皮材が切断したりする問題があった。また特許文献5では芯材幅が皮材幅よりも大きく熔融金属が部分的に冷却ロールに触れるため、ロール表面性状が変化し、長時間の制御が難しいといった問題点もあった。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、このような問題点に鑑み、芯材の冷却速度を十分に確保しながら、皮材と芯材界面の酸化膜等、非金属介在物の巻き込みによる皮材の密着性の低下を抑制し、かつクラッド後の皮材の厚さバラツキや製造時の皮材の切断トラブルをなくし、冷却ロール表面性状を一定に保つことができるクラッド材の製造方法を提供するものである。さらに本発明は、前記方法により製造されたクラッド材、前記製造方法を実施するクラッド材の製造装置を提供するものである。

【0012】

即ち、本発明のクラッド材の製造方法は、下記（1）～（12）に記載の構成を有する。

（1） 一対の冷却ロール間の間隙に熔融金属を連続的に供給して芯材を鑄造するとともに、該冷却ロールの周面上に皮材を連続的に供給して冷却ロールと熔融金属とを遮断し、熱間で芯材の両面に皮材をクラッドするに際し、前記皮材を前記冷却ロールの周面に接触させながら供給し、かつ前記皮材が冷却ロールに接触し始める接触開始点（P<sub>1</sub>）から皮材が熔融金属に合流する合流点（P<sub>2</sub>）までの接触距離（L<sub>1</sub>）を、皮材の厚さ（t<sub>1</sub>）の100倍以上の長さとして特徴とするクラッド材の製造方法。

（2） 前記芯材および皮材はアルミニウムまたはその合金からなる（1）に記載のクラッド材の製造方法。

（3） 前記皮材の厚さ（t<sub>1</sub>）が20～400μmである（1）または（2）に記載のクラッド材の製造方法。

（4） 少なくとも片面の皮材はAl-Si系合金からなる（2）または（3）に記載のクラッド材の製造方法。

（5） 前記Al-Si系合金は、5～15質量%のSi、0.05～0.6質量%のFe、0.01～0.6質量%のCu、0.01～0.8質量%のMn、0.01～0.2



質量%のMg、0.01~0.2質量%のTiを含有し、残部Alおよび不可避不純物からなる(4)に記載のクラッド材の製造方法。

(6) 少なくとも片面の皮材はAl-Zn系合金からなる(2)または(3)に記載のクラッド材の製造方法。

(7) 前記Al-Zn系合金は、0.05~0.6質量%のSi、0.05~0.6質量%のFe、0.01~0.6質量%のCu、0.01~0.8質量%のMn、0.01~0.2質量%のMg、0.01質量%~0.2質量%のTi、0.35~8.5質量%のZnを含有し、残部Alおよび不可避不純物からなる(6)に記載のクラッド材の製造方法。

(8) 前記芯材の熱間クラッド後における厚さ(t<sub>2</sub>)が0.5~8mmである(1)~(7)のいずれか1項に記載のクラッド材の製造方法。

(9) 芯材となる熔融金属は、0.05~1.5質量%のSi、0.05~2質量%のFe、0.05~0.8質量%のCu、0.15~2.8質量%のMnを含有し、さらに0.03~0.7質量%のCr、0.01~0.2質量%のMg、0.01~0.3質量%のTi、0.01~1.5質量%のZnのうちから少なくとも一種以上を含有し、残部Alおよび不可避不純物からなる(2)~(8)のいずれか1項に記載のクラッド材の製造方法。

(10) 前記熔融金属の組成において、さらに0.15~1.5質量%のZr、0.03~1.5質量%のV、0.02~0.5質量%のScのうちから少なくとも一種以上を含有する(9)に記載のクラッド材の製造方法。

(11) 前記熱間クラッド後に冷間圧延を行う(1)~(10)のいずれか1項に記載のクラッド材の製造方法。

#### 【0013】

本発明のクラッド材は、下記(12)~(14)に記載の構成を有する。

(12) (1)~(11)のいずれか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とするクラッド材。

(13) 前記芯材において、熱間クラッドによって形成されるデンドライト二次アームスペーシングの平均間隔が0.1μm~10μmである(12)に記載のクラッド材。

(14) 前記クラッド材は熱交換器構成部材材料である(12)または(13)に記載

のクラッド材。

【0014】

本発明のクラッド材の製造装置は、下記（15）に記載の構成を有する。

（15） 隙間を隔てて配置され、この隙間を通過する間に熔融金属を連続鋳造する一対の冷却ロール、

前記一対の冷却ロール間に隙間に芯材となる熔融金属を供給する熔融金属供給部、

前記冷却ロールの周面上に皮材を供給するとともに、皮材が熔融金属と合流する前に冷却ロールの周面に接触させる皮材供給部とを備え、

前記熔融金属および皮材を前記冷却ロールに連続的に供給しながら冷却ロールを回転させることにより、芯材の両面に皮材を連続的にクラッドすることを特徴とするクラッド材の製造装置。

【発明の効果】

【0015】

（1）の発明にかかるクラッド材の製造方法によれば、皮材が冷却された状態で熔融金属に合流するため、熔融金属は速やかに冷却ロールから冷却を受けて急速に凝固し、高い強度を有する芯材が鋳造されるとともに芯材の両面に皮材が圧着される。皮材は予め冷却されているため、熔融金属（M）の熱による熔融や溶断が防止され、かつ芯材の冷却速度を低下させることなく効率よくクラッド材を製造できる。また、前記皮材は芯材の凝固過程で圧着されるため、高い密着性が得られる。さらに、皮材によって冷却ロールと熔融金属とが遮断されるため、熔融金属の凝着によるロール表面性状の変化や劣化が回避される。

【0016】

（2）の発明によれば、アルミニウムまたはその合金からなる上記クラッド材を製造できる。

【0017】

（3）の発明によれば、皮材の張力コントロールを円滑に行い、かつ十分な芯材の冷却速度を確保できる。

【0018】

（4）の発明によれば、表面にろう材がクラッドされたろう付用アルミニウムクラッド

材を製造できる。

【0019】

(5) の発明によれば、特にろう付性に優れたろう付用アルミニウムクラッド材を製造できる。

【0020】

(6) の発明によれば、表面に犠牲腐食層が形成されて耐食性に優れたアルミニウムクラッド材を製造できる。

【0021】

(7) の発明によれば、特に耐食性に優れたアルミニウムクラッド材を製造できる。

【0022】

(8) の発明によれば、熔融金属を安定して供給できるとともに、冷却ロールからの抜熱量も確保することができる。

【0023】

(9) の発明によれば、高温においても優れた強度を有し、かつ耐食性に優れたアルミニウムクラッド材を製造できる。

【0024】

(10) の発明によれば、特に高温強度に優れたアルミニウム材料を製造できる。

【0025】

(11) の発明によれば、所要厚さのクラッド材を製造できる。

【0026】

(12) の発明にかかるクラッド材は、皮材と芯材との密着性が高く、あるいはさらにろう付性、耐食性、強度等の特性が付加された有用なクラッド材である。

【0027】

(13) の発明によれば、特に優れた強度を有するクラッド材となし得る。

【0028】

(14) の発明によれば、熱交換器構成部材材料として有用である。

【0029】

(15) の発明にかかるクラッド材の製造装置によれば、本発明の製造方法を実施してクラッド材を効率良く製造できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0030】

本発明のクラッド材の製造方法について、図1に示すクラッド材の製造装置(1)を参照しつつ説明する。

## 【0031】

本図において、(2a)(2b)は所定距離を隔てて対向配置された一対の冷却ロール、(3)は、図外の溶解炉およびタンディッシュ等の熔融金属調製部から供給される熔融金属(M)を前記冷却ロール(2a)(2b)間の間隙に注入するノズルである。前記ノズル(3)は、その開口幅およびセット位置によって熔融金属(M)と皮材(10a)(10b)との合流点(P<sub>1</sub>)を設定する。また、前記ノズル(3)は、皮材の熔融破断を防止するとともに、クラッド比率(皮材/芯材/皮材)を一定に保持するのに効果的な役割を發揮している。(4a)(4b)は、図外の皮材コイルから巻き出されて連続的に供給される皮材(10a)(10b)を冷却ロール(2a)(2b)側に抑える抑えロールであり、抑え位置によって前記皮材(10a)(10b)が冷却ロール(2a)(2b)に接触し始める接触開始点(P<sub>2</sub>)が設定される。(11)は熔融金属(M)が鑄造された板状の芯材、(12)は前記芯材(11)の両面に皮材(10a)(10b)がクラッドされた三層のクラッド材である。

## 【0032】

本発明のクラッド材の製造方法においては、皮材(10a)(10b)を冷却ロール(2a)(2b)に供給するに際し、熔融金属(M)と合流する前に冷却ロール(2a)(2b)の周面に接触させることにより皮材(10a)(10b)が冷却され、冷却された状態で熔融金属(M)と合流する。このため、冷却ロール(2a)(2b)間の隙間に供給された熔融金属(M)は皮材(10a)(10b)を介しても速やかに冷却ロール(2a)(2b)からの冷却を受けて急速に凝固して芯材(11)が鑄造されるとともに、皮材(10a)(10b)が芯材(11)の両面に圧着され、クラッドされる。また、前記皮材(10a)(10b)は芯材(11)の凝固過程において圧着されるため、芯材(11)との界面への酸化膜等の巻き込みが回避され、芯材(11)に対する密着性に優れている。前記皮材(10a)(10b)は予め冷却されているため、熔融金属(M)の熱による熔融や溶断が防止され、かつ芯材の冷却速度を低下させることなく効率よくクラッド材を製造できる。また、前記皮材(10a)(10b)によって熔融金属(M)と冷却ロール(2a)(2b)とが遮断されるため、熔融金属(M)の凝着によるロール表面性状の変化や劣化が回避される。

## 【0033】

前記皮材(10a)(10b)が予冷される冷却ロール(2a)(2b)との接触距離(L<sub>1</sub>)、即ち冷却ロール(2a)(2b)との接触開始点(P<sub>1</sub>)から熔融金属(M)との合流点(P<sub>2</sub>)までの距離は、皮材(10a)(10b)を十分に冷却して上記効果を得るために、皮材(10a)(10b)の厚さ(t<sub>1</sub>)の100倍以上の長さに設定する必要がある。好ましい接触距離(L<sub>1</sub>)は200倍以上である。

## 【0034】

前記皮材(10a)(10b)の厚さ(t<sub>1</sub>)は20~400 $\mu$ mが好ましい。20 $\mu$ m未満では巻き出しロールの張力コントロールが難しくなり、皮材の切断により連続操業に支障を来すためである。一方、400 $\mu$ mを超えると皮材(10a)(10b)の熱容量が大きくなり、冷却ロール(2a)(2b)の抜熱量が不足して十分な芯材(11)の冷却速度を確保できなくなるためである。好ましい皮材(10a)(10b)の厚さ(t<sub>1</sub>)は20~200 $\mu$ mである。なお、前記皮材(10a)(10b)の厚さ(t<sub>1</sub>)の厚さは両面で同一であることを要せず、異なる厚さの皮材でも良い。従って接触距離(L<sub>1</sub>)も両面の皮材で異なっても良い。

## 【0035】

また、芯材(11)の熱間クラッド後における厚さ(t<sub>2</sub>)は0.5~8mmが好ましい。本発明は一对の冷却ロール(2a)(2b)による連続鋳造であるため、クラッド後の板厚(t<sub>2</sub>)が0.5mm未満では、ロールギャップが狭すぎて安定した熔融金属(M)の供給ができなくなる。また、8mmを超えると冷却ロール(2a)(2b)からの抜熱量が不足し、十分な芯材の冷却速度を確保できなくなる。特に好ましい芯材(11)の厚さ(t<sub>2</sub>)は0.8~6mmである。

## 【0036】

以上により、高温軟化特性に優れた芯材(11)を鋳造するとともに、その両面に皮材(10a)(10b)がクラッドされた三層構造のクラッド材(12)を効率良く製造することができる。

## 【0037】

前記クラッド材(12)において、芯材(11)および皮材(10a)(10b)の材料は金属とし、アルミニウムまたはその合金を例示できる。アルミニウムまたはその合金で構成されるクラッド材は、例えば熱交換器の流体通路、チューブ、放熱フィン等を構成する部材材料として用いられる。

## 【0038】

アルミニウムまたはその合金からなる芯材および皮材として、以下の組成を有する材料を推奨できる。

## 【0039】

皮材としては、ろう材として機能するAl-Si系合金または耐食性を付与するAl-Zn系合金が好ましい。

## 【0040】

前記Al-Si系合金としては、5～15質量%のSi、0.05～0.6質量%のFe、0.01～0.6質量%のCu、0.01～0.8質量%のMn、0.01～0.2質量%のMg、0.01～0.2質量%のTiを含有し、残部Alおよび不可避不純物からなる合金を推奨できる。

## 【0041】

前記Al-Si系合金における各元素の添加意義は次のとおりである。

## 【0042】

Siは合金の融点を降下させてろう材として機能させる元素である。好ましいSi含有量は6.5～11質量%である。Feは、ろうの濡れ性改善のために添加される元素であり、0.05質量%ではその効果が乏しい。また0.6質量%を超えると粗大な金属間化合物を生成し、耐食性に悪影響を及ぼす。好ましいFe含有量は0.1～0.5質量%である。Cuは、皮材(Al-Si系合金)の電位をコントロールするために添加される元素である。例えば、クラッド材(12)が熱交換器のろう付用チューブとして使用される場合、ろう材の電位がチューブに対し、必要以上に卑になり、フィレットが優先的に腐食することを抑止する目的で添加される。好ましいCu含有量は0.02～0.5質量%である。Mnは、Cuと同様にろう材の電位をコントロールするために添加される元素であり、0.8質量%を超えとろう流れ性を阻害するおそれがある。好ましいMn含有量は0.02～0.6質量%である。Mgは、強度向上を目的として添加される元素である。0.01質量%未満ではその効果に乏しく、0.2質量%を超えとろう付性を著しく阻害する。好ましいMg含有量は0.01～0.1質量%である。Tiは、ろう材の電位をコントロールするために添加される元素であり、好ましいTi含有量は0.01～0.1質量%である。

## 【0043】

前記Al-Zn系合金としては、0.05～0.6質量%のSi、0.05～0.6質量%のFe、0.01～0.6質量%のCu、0.01～0.8質量%のMn、0.01～0.2質量%のMg、0.01質量%～0.2質量%のTi、0.35～8.5質量%のZnを含有し、残部Alおよび不可避不純物からなる合金を推奨できる。

## 【0044】

前記Al-Zn系合金における各元素の添加意義は次のとおりである。

## 【0045】

ZnはAl中に固溶し、皮材を芯材の犠牲腐食層として機能させる元素である。好ましいZn含有量は0.35～6質量%である。Siは、強度向上を目的として添加される元素であり、好ましいSi含有量は0.1～0.5質量%である。Feは、強度向上を目的として添加される元素であるが、0.6質量%を超えると粗大な金属間化合物を生成し、耐食性を低下させるおそれがある。好ましいFe含有量は0.1～0.5質量%である。Cuは、皮材の電位をコントロールするために添加される元素であり、好ましいCu含有量は0.02～0.3質量%である。Mnは、皮材の電位を皮材の電位をコントロールするために添加される元素であり、好ましいMn含有量は0.02～0.6質量%である。Mgは、強度向上を目的として添加される元素である。0.01質量%未満ではその効果がなく、0.2質量%を超えたらう付性を著しく阻害するおそれがある。好ましいMg含有量は0.01～0.1質量%である。Tiは、皮材の電位をコントロールするために添加される元素であり、好ましいTi含有量は0.01～0.1質量%である。

## 【0046】

上述した組成の皮材は少なくとも片面にクラッドされていれば良く、他の面にクラッドさせる皮材は異なる組成でも良いし同一組成でも良い。

## 【0047】

一方、芯材(11)、即ち溶融金属(M)としては、0.05～1.5質量%のSi、0.05～2質量%のFe、0.05～0.8質量%のCu、0.15～2.8質量%のMnを含有し、さらに0.03～0.7質量%のCr、0.01～0.2質量%のMg、0.01～0.3質量%のTi、0.01～1.5質量%のZnのうちから少なくとも一種以上を含有し、残部Alおよび不可避不純物からなる合金を推奨できる。また、前記溶融金

属 (M) の組成において、さらに 0.15～1.5 質量%の Zr、0.03～1.5 質量%の V、0.02～0.5 質量%の Sc のうちから少なくとも一種を含有することが好ましい。

#### 【0048】

前記芯材組成において各添加元素の添加意義は次のとおりである。

#### 【0049】

Si は、強度向上を目的として添加される元素であり、好ましい Si 含有量は 0.5～1.2 質量%である。Fe は、強度向上を目的として添加される元素である。2 質量%を超えると Al-Fe-Mn-Si 系等の金属間化合物を生成し、耐食性を阻害するおそれがある。好ましい Fe 含有量は 0.1～0.5 質量%である。Cu は、芯材の電位をコントロールし、添加することで皮材より電位を貴にし、芯材を防食するために添加される元素であり、好ましい Cu 含有量は 0.05～0.6 質量%である。Mn は、強度向上、特に高温での強度を目的として添加される元素であり、好ましい Mn 含有量は 0.5～2.5 質量%である。Cr は、高温強度向上を目的として添加される元素であり、好ましい Cr 含有量は 0.05～0.3 質量%である。Mg は、Al 中に固溶して高温強度を向上させる元素であり、好ましい Mg 含有量は 0.05～0.2 質量%である。Ti は、電位を貴にするとともに、腐食形態を孔食から層状に変化させることを目的として添加される元素であり、好ましい Ti 含有量は 0.05～0.25 質量%である。Zn は、電位をコントロールすることを目的として添加される元素であり、好ましい Zn 含有量は 0.1～1 質量%である。

#### 【0050】

また、任意に添加される Zr、V、Sc は、いずれも再結晶温度を上昇させ、高温強度を向上させることを目的として添加される元素である。好ましい Zr 含有量は 0.15～0.8 質量%である。好ましい V 含有量は 0.1～1 質量%である。好ましい Sc 含有量は 0.04～0.4 質量%である。Zr、V、Sc は少なくとも 1 種が添加されていれば良く、任意の 2 種または 3 元素が全て添加されていても良い。

#### 【0051】

上述したアルミニウムまたはアルミニウム合金により製造されたクラッド材は、要すればさらに冷間圧延して所要厚さに形成することができる。また、熱間クラッド後または冷



間圧延後の熱処理も任意に行うことができる。

#### 【0052】

本発明の製造方法によって製造されたクラッド材は、芯材の急速凝固によって耐高温軟化特性に優れたものとなる。特に、芯材の結晶組織においてデンライト二次アームスペーシング(DAS)の平均間隔が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となされたクラッド材は優れた耐高温軟化特性を有する。特に好ましいデンライト二次アームスペーシングの平均間隔は $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ である。また、所定組成の皮材によってろう付機能およびまたは防食機能が付与されたクラッド材は、例えば高温環境で用いられる熱交換器の流体流路、チューブ、放熱フィン等の構成部材のろう付用材料として好適に用いられる。特に優れた高温強度を要求される $\text{CO}_2$ を冷媒に用いる熱交換器の構成部材材料として有用である。

#### 【0053】

本発明のクラッド材の製造装置は、図1に例示した構成の製造装置(1)に限定するものではなく、同等の機能を有する装置構成を適宜採用することができる、

なお、本発明の製造装置における冷却ロールは図示例の製造装置(1)における冷却ロール(2a)(2b)に対応し、同様に熔融金属供給部は前記ノズル(3)およびこのノズル(3)に前段に配置される図外の熔融金属調製部に対応し、皮材供給部は前記抑えロール(4a)(4b)および図外の皮材コイルあるいはさらに皮材の張力を調節するためのテンションロール等に対応する。

#### 【実施例】

#### 【0054】

本発明は、ここに記述する実施例に発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0055】

図1に示すとともに、上記に説明したクラッド材の製造装置(1)を用いて本発明の三層クラッド材(12)を作製した。

#### 【0056】

下記の各実施例1～3において、芯材および皮材を構成する合金として後掲の表1に示す化学組成のアルミニウム合金を用いた。

【0057】

【表1】

合金 No.	化 学 組 成 (質量%) 残部Alおよび不可避不純物											
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Zr	V	Sc
(a)	0.10	0.25	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
(b)	0.08	0.20	0.02	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.04	0.01	0.18	<0.01	<0.01
(c)	0.25	0.50	0.12	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.04	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
(d)	0.25	0.40	0.15	1.05	0.01	0.01	<0.01	0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(e)	0.25	0.40	0.15	0.95	0.01	0.20	<0.01	0.05	0.05	0.18	<0.01	<0.01
(f)	7.85	0.65	0.07	0.04	0.02	0.01	<0.01	0.10	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(g)	0.30	0.60	0.14	0.05	1.52	0.04	<0.01	0.15	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
(h)	0.20	0.35	0.07	0.07	2.25	0.24	<0.01	0.08	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
(i)	0.48	0.33	0.05	0.04	0.55	0.03	<0.01	0.04	0.03	<0.01	<0.01	<0.01
(j)	0.20	0.42	0.05	0.04	0.03	<0.01	<0.01	1.15	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
(k)	0.30	0.45	1.65	0.25	2.55	0.22	<0.01	5.55	0.10	0.18	<0.01	<0.01
(l)	0.25	0.40	0.18	1.05	0.01	0.01	<0.01	0.05	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(m)	4.55	0.55	0.06	0.04	0.02	0.01	<0.01	2.20	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(n)	8.85	0.65	0.07	0.04	0.02	0.01	<0.01	2.20	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(o)	15.80	0.64	0.07	0.04	0.02	0.01	<0.01	2.20	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(p)	0.20	0.42	0.05	0.04	0.03	<0.01	<0.01	0.15	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
(q)	0.20	0.42	0.05	0.04	0.03	<0.01	<0.01	2.55	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
(r)	0.20	0.42	0.05	0.04	0.03	<0.01	<0.01	10.50	0.10	<0.01	<0.01	<0.01
(s)	0.30	0.38	0.05	1.05	0.01	0.01	<0.01	1.50	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
(t)	8.50	0.45	0.10	0.04	0.02	0.01	<0.01	1.50	0.04	<0.01	<0.01	<0.01
(u)	0.60	0.40	0.35	0.05	0.10	0.05	<0.01	0.85	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
(v)	0.80	0.50	0.35	1.55	0.10	0.15	<0.01	0.80	0.18	<0.01	<0.01	<0.01
(w)	1.10	0.60	0.35	1.55	0.10	0.25	<0.01	0.80	0.18	<0.01	<0.01	<0.01
(x)	1.10	0.65	0.45	1.55	0.15	0.25	<0.01	0.80	0.18	0.25	<0.01	<0.01
(y)	1.10	0.65	0.45	1.55	0.15	0.25	<0.01	0.80	0.18	<0.01	0.20	<0.01
(z)	1.10	0.65	0.45	1.55	0.15	0.25	<0.01	0.80	0.18	<0.01	<0.01	0.25

【0058】

【実施例1】

本実施例1は、熱間クラッド条件による皮材の安定性、芯材の組織に関する実施例であ

る。

#### 【0059】

皮材(10a)(10b)として、表1の合金No. (a), (c), (f), (j)を半連続铸造法により作製した鑄塊を熱間圧延し、 $370^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$ の中間焼鈍を施した後、冷間圧延と必要に応じて中間焼鈍を施し、厚さ(t)が0.20mm厚の材料を得た。

#### 【0060】

表2の発明品1～9および比較品10～18については、前記クラッド材の製造装置(1)を用いて芯材(11)の両面に皮材(10a)(10b)が圧着された三層構造の熱間クラッド材(12)を作製した。

#### 【0061】

即ち、表2に示す記号の皮材(10a)(10b)をセットし、冷却ロール(2a)(2b)の周面に皮材(10a)(10b)を接触させながら回転させた状態で、上方から表2に示す芯材組成(b), (d), (e), (g), (h), (i), (k)の金属溶湯(M)を注いだ。このとき、熱間クラッド後の芯材(11)の目標厚さを4.0mmとした。また、前記皮材(10a)(10b)の冷却ロール(2a)(2b)への接触開始点(P)から熔融金属(M)との合流点(P)までの接触距離(L)を、発明品1～9は皮材(10a)(10b)の厚さ(t)の100倍とし、比較品10～18は皮材(10a)(10b)の厚さ(t)の50倍とした。また、熔融金属(M)の注湯温度は、芯材(11)の組成によって異なるが、皮材(10a)(10b)の溶解を防止するため、おおむね凝固開始温度より $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 高くなるように設定した。また、冷却ロール(2a)(2b)の周速は $30\text{m}/\text{min}$ とした。

#### 【0062】

このようにして作製した三層構造の熱間クラッド材(12)について、皮材切断および皮材溶解率を下記の基準で評価するとともに、芯材の平均デンドライト二次アームスペーシング(DAS)を測定した。これらの結果を表2に示す。

##### (皮材切断)

100mの三層クラッド材(12)を作製する間に切断のあったものを“あり”、切断のなかったものを“なし”とした。皮材切断“なし”を良品と評価した。

##### (皮材溶解率)

皮材溶解率とは、熱間クラッド板の断面の組織観察から五点サンプリングし、皮材の溶

融部位の最大値を五点平均し、皮材の元厚さで割った値を100分率で表記した。但し、圧延による皮材の減面率はないものとして算出した。皮材溶融率が5%以下のものを良品と評価した。

(平均DAS)

デンドライト主軸に平行な任意の長さLを、その中に存在する二次アームの数Nで除した値を五点測定し、その平均値とした。平均DASが10 $\mu$ m以下の場合を良品と評価した。

【0063】

次いで、前記各熱間クラッド材(12)を厚さ110 $\mu$ mに冷間圧延した後、600℃×10minの熱処理を施した。この熱処理は、ろう付を想定した加熱処理である。さらに発明品6および比較品15については170℃×5hの熱処理を施し、発明品9および比較品18については120℃×3hの熱処理を施した。これらの熱処理は芯材の強度向上を目的とする後時効処理である。

【0064】

上記冷間圧延および熱処理後のクラッド材について、常温における引張強度、および180℃×10h保持後の引張強度を測定した。これらの結果を表2に示す。

【0065】

一方、表2の比較品19については、表1の(b)の組成を芯材とし、(f)の組成を皮材として、まず半連続鑄造法にて作製した鑄塊を面削後に前加熱～熱間圧延し、20mmの厚さとした皮材と、鑄塊表面を面削後、400mmとした芯材とを総厚5mmに熱間圧延した。さらにこの厚さ5mmの熱間圧延板を110 $\mu$ mまで冷間圧延し600℃×10minの熱処理を施した。

【0066】

前記熱間圧延板に対して皮材切断、皮材溶融率、芯材平均DASを評価した。皮材切断および皮材溶融率は上述の発明品と同じ方法で評価し、芯材平均DASは芯材となる組成(b)の鑄塊(400mm厚さ)の中央部のものである。また、厚さ110mmの冷間圧延板について、常温および180℃×10h保持後の引張強度を測定した。これらの結果を表2に示す。

[0067]

【表2】

クラッド材 No.	熱間クラッド材				冷間圧延 冷間圧延 後の総厚 ( $\mu\text{m}$ )	熱 処 理		熱間クラッド材品質			引張強度	
	材料構成(三層クラッド)			$L_1/t_1$		加熱 条件	後時効条件	皮材 切断	皮材 溶融率 (%)	芯材 平均DAS ( $\mu\text{m}$ )	常温 強度 (MPa)	180°C 強度 (MPa)
	皮/芯/皮 の構成	皮材厚さ $t_1$ (mm)	芯材の 目標厚さ (mm)									
発 明 品	1	(a)/(b)/(a)	0.20	4.0	100	600°C × 10min	—	なし	<1	5.2	110	65
	2	(c)/(b)/(c)	0.20	4.0	100		—	なし	<1	4.8	115	67
	3	(f)/(d)/(f)	0.20	4.0	100		—	なし	3	3.8	135	78
	4	(f)/(e)/(f)	0.20	4.0	100		—	なし	3	4.2	145	82
	5	(i)/(e)/(i)	0.20	4.0	100		—	なし	<1	4.4	143	80
	6	(f)/(g)/(f)	0.20	4.0	100	170°C×5h	170°C×5h	なし	2	6.0	125	75
	7	(f)/(h)/(f)	0.20	4.0	100		—	なし	3	6.5	180	110
	8	(f)/(i)/(f)	0.20	4.0	100		—	なし	3	6.2	210	170
	9	(f)/(k)/(f)	0.20	4.0	100		120°C×3h	なし	3	5.5	480	210
比 較 品	10	(a)/(b)/(a)	0.20	4.0	50	600°C × 10min	—	あり	6	12.4	98	59
	11	(c)/(b)/(c)	0.20	4.0	50		—	あり	6	13.2	102	60
	12	(f)/(d)/(f)	0.20	4.0	50		—	あり	20	11.3	115	70
	13	(f)/(e)/(f)	0.20	4.0	50		—	あり	22	11.5	120	72
	14	(i)/(e)/(i)	0.20	4.0	50		—	あり	7	12.0	118	69
	15	(f)/(g)/(f)	0.20	4.0	50		170°C×5h	あり	14	16.3	120	72
	16	(f)/(h)/(f)	0.20	4.0	50		—	あり	12	14.9	175	104
	17	(f)/(i)/(f)	0.20	4.0	50		—	あり	13	15.5	180	111
	18	(f)/(k)/(f)	0.20	4.0	50		120°C×3h	なし	7	13.8	410	195
19	(f)/(b)/(f)	20/400/20mmの構成にて熱 間クラッド圧延し、総厚5mmの 熱間圧延板とする			110	—	あり	6	25.2	75	48	

## 【0068】

表2の結果より、本発明の方法により製造した各発明品は、皮材が切断されることなく、また皮材の溶融も極めて少なく、安定して製造されたことを確認した。また、製造されたクラッド材は、平均DASが $10\mu\text{m}$ 以下であって、高温強度に優れていることを確認した。

## 〔実施例2〕

本実施例2は、皮材組成、皮材によるろう付性および耐食性の評価に関する実施例である。

## 【0069】

皮材(10a)(10b)として、表1の合金No.(m)～(r)を半連続鋳造法により作製した鋳塊を熱間圧延し、 $370^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ の中間焼鈍を施した後、冷間圧延と必要に応じて中間焼鈍を施し、厚さ(t)  $0.35\text{mm}$ の材料を得た。

## 【0070】

表3の発明品20、21および比較品22～25について、芯材となる溶融金属(M)として表1の組成(1)の合金を用い、実施例1に準じて前記クラッド材の製造装置(1)を用いて芯材(11)の両面に皮材(10a)(10b)が圧着された三層構造の熱間クラッド材(12)を作製した。作製に際し、熱間クラッド後の芯材(11)の目標厚さを $5.0\text{mm}$ とした。また、

前記皮材(10a)(10b)の冷却ロール(2a)(2b)への接触開始点(P)から溶融金属(M)との合流点(P)までの接触距離(L)を皮材(10a)(10b)の厚さ(t)の200倍とした。その他の条件は実施例1と同じとした。

## 【0071】

次いで、前記各熱間クラッド材(12)を厚さ $110\mu\text{m}$ に冷間圧延した後、 $600^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ の熱処理を施した。

## 【0072】

上記冷間圧延および熱処理後のクラッド材について、常温における引張強度、および $180^{\circ}\text{C}\times 10\text{h}$ 保持後の引張強度を測定した。これらの結果を表3に示す。

## 【0073】

また、冷間圧延した三層クラッド材(12)に対して下記の方法によりろう付性および耐食

性を評価した。

(ろう付性)

皮材として (m) (n) (o) を用いた発明品 20, 比較品 22, 23 については、表 1 の組成 (s) なるアルミニウム合金を用いて厚さ  $80\mu\text{m}$  のシートに圧延し、図 2 に示すフィン (20) に加工した。また、皮材として (p) (q) (r) を用いた発明品 21, 比較品 24, 25 については、表 1 の組成 (n) (s) (n) からなる三層構成のクラッド材 ( $5\mu\text{m}/70\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ , 総厚  $80\mu\text{m}$ ) を作製し、同様に図 2 に示すフィン (20) に加工した。前記フィン (20) は、いずれも、フィン厚さ (F t):  $80\mu\text{m}$ 、フィンピッチ (F p): 2.0 mm、フィン高さ (F h): 8 mm である。

【0074】

そして、図 2 に示すように、前記三層クラッド材 (12) の両面にフィン (20) (20) を組み付け、フラックスを塗布して  $600^\circ\text{C} \times 10\text{min}$  加熱してろう付試験を実施した。

【0075】

これらのろう付品について接合率およびエロージョンについて調べた。接合率の評価基準は、フィン (20) を切断してフィンの脱落している長さを測定し、 $\{1 - (\text{フィン脱落部長さ}) / (\text{フィン接合部総長さ})\} \times 100$  が 80% 以上を○、80% 未満を×とした。またエロージョンの評価基準は、エロージョン深さ  $20\mu\text{m}$  以下を○、 $20\mu\text{m}$  を超えるものを×とした。

(耐食性)

ろう付試験に供した三層クラッド材 (12) とフィン (20) とのろう付品に対し、SWAAT (Synthetic sea Water Acetic Acid salt spray Test) と呼ばれる、ASTM-D1141 による腐食試験液を 0.5 時間噴霧し、湿潤状態で 1.5 時間放置するというサイクルを 960 時間繰返す腐食試験を行い、穴あきおよびフィン剥がれ性について調べた。穴あきの評価基準は、960 時間後に前記クラッド材 (12) に貫通孔の認められないものを○、貫通孔の認められるものを×とした。また、フィン剥がれ性の評価基準は、腐食試験後の試料のフィンを切断して接合率と同等の評価を実施し、80% 以上を○、80% 未満を×とした。

【0076】

【表3】

クラッド材 No.	熱間クラッド材				冷間圧延 後の総厚 (μm)	熱処理 加熱 条件	引張強度		ろう付性		耐食性	
	材料構成(三層クラッド)			L1/t1			常温 強度 (MPa)	180℃ 強度 (MPa)	接合率	エロー ジョン	穴あき	フィン 剥がれ性
	皮/芯/皮 の構成	皮材厚さ t1(mm)	芯材の 目標厚さ (mm)									
発 明 品	20	(n)/(l)/(n)	0.35	5.0	200	110	140	80	○	○	○	○
	21	(q)/(l)/(q)	0.35	5.0	200	110	135	78	○	○	○	○
比 較 品	22	(m)/(l)/(m)	0.35	5.0	200	110	137	78	×	○	○	○
	23	(o)/(l)/(o)	0.35	5.0	200	110	142	83	○	×	○	○
	24	(p)/(l)/(p)	0.35	5.0	200	110	130	78	○	○	×	○
	25	(r)/(l)/(r)	0.35	5.0	200	110	135	82	○	○	○	×



## 【0077】

表3の結果より、皮材材料として所定組成のアルミニウム合金を用いることにより、優れたろう付性および耐食性が得られることを確認した。

## 【実施例3】

本実施例3は、芯材組成による強度評価に関する実施例である。

## 【0078】

皮材(10a)(10b)として、表1の合金No.(t)を半連続鋳造法により作製した鋳塊を熱間圧延し、370℃×4hの中間焼鈍を施した後、冷間圧延と必要に応じて中間焼鈍を施し、厚さ(T<sub>1</sub>)0.25mmの材料を得た。

## 【0079】

表4の発明品26～30および比較品31について、芯材となる溶融金属(M)として表1の組成(u)～(z)の合金を用い、実施例1に準じて前記クラッド材の製造装置(1)を用いて芯材(11)の両面に皮材(10a)(10b)が圧着された三層構造の熱間クラッド材(12)を作製した。作製に際し、熱間クラッド後の芯材(11)の目標厚さを5.0mmとした。また、前記皮材(10a)(10b)の冷却ロール(2a)(2b)への接触開始点(P<sub>1</sub>)から溶融金属(M)との合流点(P<sub>2</sub>)までの接触距離(L<sub>1</sub>)を皮材(10a)(10b)の厚さ(t<sub>1</sub>)の200倍とした。その他の条件は実施例1と同じとした。

## 【0080】

次いで、前記各熱間クラッド材(12)を厚さ110μmに冷間圧延した後、600℃×10minの熱処理を施した。

## 【0081】

上記冷間圧延および熱処理後のクラッド材について、常温における引張強度、および180℃×10h保持後の引張強度を測定した。これらの結果を表4に示す。

【0082】

【表4】

クラッド材 No.		熱間クラッド材				冷間圧延	熱処理	引張強度	
		材料構成(三層クラッド)			L1/t1	冷間圧延 後の総厚 ( $\mu\text{m}$ )	加熱 条件	常温 強度 (MPa)	180°C 強度 (MPa)
		皮/芯/皮 の構成	皮材厚さ t1 (mm)	芯材の 目標厚さ (mm)					
発 明 品	26	(t)/(v)/(t)	0.25	5.0	200	110	600°C × 10min	87	53
	27	(t)/(w)/(t)	0.25	5.0	200	110		92	58
	28	(t)/(x)/(t)	0.25	5.0	200	110		143	86
	29	(t)/(y)/(t)	0.25	5.0	200	110		134	81
	30	(t)/(z)/(t)	0.25	5.0	200	110		152	92
比較	31	(t)/(u)/(t)	0.25	5.0	200	110		65	38

【0083】

表4の結果より、芯材材料として所定組成のアルミニウム合金を用いることにより、優れた高温強度が得られることを確認した。

【0084】

なお、上述の実施例1～3では前記冷却ロール(2a)(2b)において皮材(10a)(10b)が芯材(11)クラッドされる間に皮材(10a)(10b)の厚さ(t)に変化がないものを示したが、本発明はこのような態様に限定されない。冷却ロール(2a)(2b)を通過する間に芯材とともに若干の圧延を受け、クラッドによって皮材の厚さが減少する場合も本発明に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明のクラッド材の製造方法を実施する装置構成を示す模式図である。

【図2】ろう付試験に用いたろう付品の斜視図である。

【符号の説明】

【0086】

1…クラッド材の製造装置

2a,2b…冷却ロール

3…ノズル(熔融金属供給部)

4a,4b…抑えロール(皮材供給部)

10a,10b …皮材

11 …芯材

12 …クラッド材（熱間クラッド材、三層クラッド材）

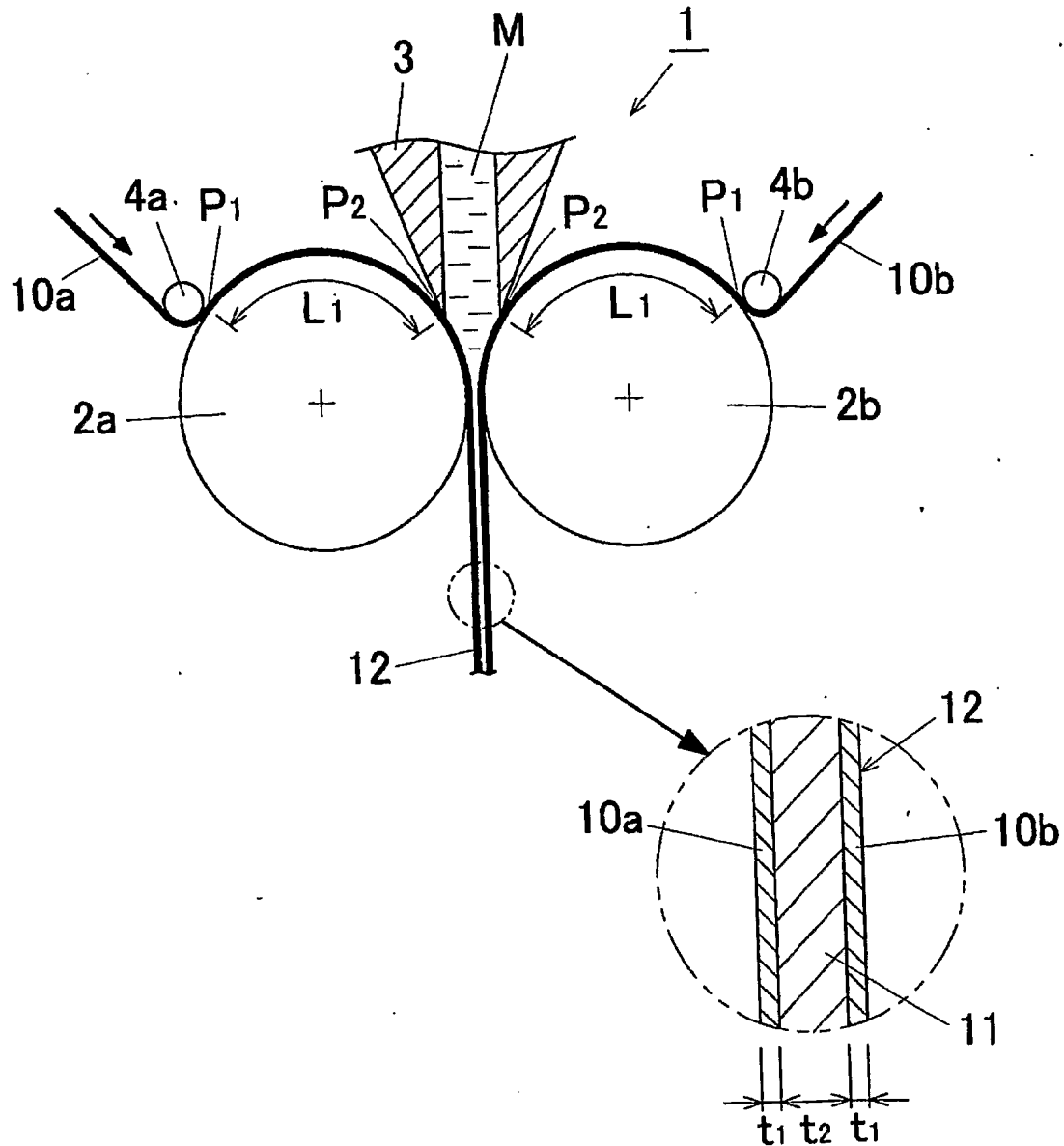
20 …フィン

M…溶融金属

2004-035186

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

